

DERWENT-ACC-NO: 1993-062066

DERWENT-WEEK: 199308

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfr. of aluminium@ electrode for  
electrolytic capacitor  
- by vapour deposition of niobium  
onto aluminium@ (alloy)  
matrix in oxygen@-contg. atmos. to  
form niobium and  
niobium oxide thin film layer

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON CHEMICON CORP [NIEM]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0188070 (July 2, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	
LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05009710 A	004	January 19, 1993
		C23C 014/16
		N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 05009710A	N/A	
1991JP-0188070	July 2, 1991	

INT-CL (IPC): C23C014/08, C23C014/16, H01G009/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05009710A

BASIC-ABSTRACT:

The Al-electrode is made by vapour depositing Nb on the surface of Al or Al-alloy matrix in an atmos. contg. oxygen, to form a thin film layer comprising metal Nb and its oxide., pref. contg. up to 0.01% impurity.

USE - Used for Al-electrodes, improving long term stability of characteristics,

and lowering leak current value.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: L03 M13 V01

CPI-CODES: L03-B01A; M13-F02;

EPI-CODES: V01-B01G1;

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平5-9710**

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C 14/16		8414-4K		
14/08		8414-4K		
H 01 G 9/04	3 3 4	7924-5E		

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21)出願番号	特願平3-188070	(71)出願人	000228578 日本ケミコン株式会社 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1
(22)出願日	平成3年(1991)7月2日	(72)発明者	横山 豊 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内

(54)【発明の名称】 電解コンデンサ用アルミニウム電極の製造方法

(57)【要約】

【目的】 高い静電容量でしかも長期間静電容量の変化がすくなく、かつ漏れ電流も少なくなる電解コンデンサ用電極を得る。

【構成】 アルミニウムまたはアルミニウム合金基材表面に、酸素を含む雰囲気中でニオブの蒸着をおこない、金属ニオブおよびその酸化物の複合体からなる薄膜層を形成する。また金属ニオブおよびその酸化物からなる薄膜の、ニオブと酸素以外の不純物を、0.01%以下とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムまたはアルミニウム合金基材表面に、酸素を含む雰囲気中でニオブの蒸着をおこない、金属ニオブおよびその酸化物からなる薄膜層を形成することを特徴とする電解コンデンサ用電極の製造方法。

【請求項2】 金属ニオブおよびその酸化物からなる薄膜層が、ニオブおよび酸素以外の不純物が0.01%以下であるところの請求項1記載の電解コンデンサ用アルミニウム電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、主として電解コンデンサの陽極に用いられるアルミニウムもしくはアルミニウム合金材電極の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電解コンデンサは、アルミニウムなどの弁金属を少なくとも陽極電極に用いている。弁金属は、陽極酸化処理などの操作によって、金属表面に絶縁性の金属酸化物薄膜層を形成することができる。この薄膜は誘電体層として機能し、極めて薄い(1Vあたり十数オングストローム程度)皮膜のため、電極面積あたりの静電容量値を高くすることができ、小形大容量のコンデンサが得られる特長がある。

【0003】また電解コンデンサは小形化、大容量化のために、電極表面を粗面化して表面積の拡大を図るために電極を電気化学的にエッチングすることがおこなわれているが、近年はこのエッチングによる表面積拡大も限界があり、新たな静電容量の増大策が求められている。

【0004】また陰極側電極についても、コンデンサ内部に含浸される電解液との反応性の問題や腐食対策から陽極側と同一の弁金属が使用される場合が多い。このため特にアルミニウム陰極においては、大気中の酸素による自然酸化皮膜が表面に形成され、これが静電容量を持つことによって、陽極側電極と直列の合成容量を形成し、陽極のみの静電容量より容量値が下がることになる。この影響を低減するために、陰極側についても、エッチング処理や薄い酸化皮膜による高い静電容量値を得るための対策がとられる。

【0005】電極の静電容量を増加させるものとして、アルミニウム表面に異なる金属や金属化合物の層を形成することが提案されている。このようなものとして、例えば特開平2-61039号公報のように、電極の基材表面に表面にチタン、タンタル、ニオブなどの弁金属を蒸着し、これを必要に応じて陽極酸化する電極の製造方法や、特開昭63-306614号公報のようにイオンプレーティング法によりアルミニウム-チタン合金層を形成し、陽極酸化処理によって混在酸化物誘電体層を形成するものなどが提案されている。基材のアルミニウムに他の弁金属を蒸着したものは、一般にアルミニウム自

体に比べて高い静電容量が得られ、電解コンデンサの電極材料として好適なものである。

【0006】しかしながら、このような電極材料は、高い静電容量値を持つ反面、蒸着膜の密着性や化学的な安定性が十分とはいせず、電極に使用した、長期的に特性が不安定であったり、漏れ電流の値が高くなるなどの問題がありこの改善が求められていた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、前記した10問題点を改善したもので、電極基材の表面にニオブならびにその酸化物薄膜層を形成する際、形成時に酸化をおこなわせることと、薄膜の純度が、電極の安定性や漏れ電流特性に影響を及ぼすことに着目してなされたもので、電解コンデンサの電極材料として、高い静電容量値と共に静電容量値が長期間安定して維持でき、また漏れ電流の少ない電極材料を得ることを目的としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】この発明は、電極となるアルミニウムまたはアルミニウム合金基材表面に、酸素を含む雰囲気中でニオブの蒸着をおこない、金属ニオブおよびその酸化物からなる薄膜層を形成することを特徴としている。

【0009】またこの発明は、ニオブおよびその酸化物の薄膜層が、ニオブおよび酸素以外の不純物で0.01%以下であることも特徴としている。

【0010】基材となるアルミニウムは、陽極用に用いられる高純度のものから、陰極等に用いられる比較的純度の低いアルミニウム合金材まで選択することができる。また基材の形状は問わないが、一般的には箱、薄板、線、多孔質のブロックなどの形状である。基材表面は、エッチング処理等により粗面化がなされていてもよい。

【0011】基材の表面にニオブおよびその酸化物の膜層を形成するための手段は各種の物理的あるいは化学的手段が取り得るが、酸素が存在する雰囲気中でニオブが酸化されかつ被処理材表面に緻密に蒸着されるためには、ニオブが高温のガス状で蒸着されるのが好ましい。このような手段としては、ターゲット材をアーク電流によって高温ガス化する陰極アーク蒸着法などが適している。

【0012】さらにこの発明では、形成されたニオブおよびその酸化物薄膜層が、ニオブおよび酸素以外を本質的に含まないことが望ましい。特に好ましい範囲としては、ニオブおよび酸素を除いた薄膜層の不純物が0.01%以下である。このような高純度の蒸着を達成するためには、ニオブのターゲット材純度や、基材表面の清浄度などに注意する必要がある。

## 【0013】

【作用】この発明の方法によれば、アルミニウムもしくはアルミニウム合金基材上に金属ニオブと、酸素雰囲気

中で酸化された酸化ニオブとが、混在して蒸着されることになる。このためニオブ酸化物が蒸着薄膜層内に均一に取り込まれ、緻密で強固な薄膜となる。

【0014】またニオブと酸素以外の不純物の存在を少なくすることで、薄膜の緻密度や絶縁性がさらに向上し、より高い静電容量値が得られると共に、漏れ電流も少なくなる。

#### 【0015】

【実施例】次に実施例に基づいて、この発明を説明する。まず基材として高純度のアルミニウム箔（純度99.99%，90 μm厚）の表面を電気化学的にエッチングして粗面化し、表面を洗浄乾燥したものを用意した。

【0016】このアルミニウム箔にニオブおよびその酸化物薄膜層を形成した。ニオブおよびその酸化物薄膜の蒸着には、陰極アークプラズマ蒸着法を用いた。陰極アークプラズマ蒸着法は実質的に真空中で金属ターゲット材を陰極として、アーク放電を起こさせて、アーク電流のエネルギーによってターゲット金属をイオン化して蒸発させる。このイオン化した金属ガスはバイアス電圧を印加した被処理材に付着し、緻密な金属薄膜層が得られる。陰極アークプラズマ蒸着法は、高温のイオン化した金属ガスを付着させるため、高純度金属薄膜層を形成するのに適している。この実施例では、酸素ガスを僅かに含む雰囲気内で陰極アークプラズマ蒸着をおこない、酸化物の生成を促進させた。このときの酸素ガス圧は、5 × 10<sup>-2</sup> Torrである。

【0017】実験は、金属（ニオブ）ターゲット材の純度を変えることで形成されるニオブおよびその酸化物中の不純物量を変えた。比較例は酸素を含まない雰囲気中でニオブの薄膜層を蒸着し、この表面を陽極酸化処理によって酸化物としたものである。チャンバー内の圧力は、2 × 10<sup>-5</sup> Torrとした。

【0018】本発明例1および比較例については、ターゲット材のニオブ純度が99.0%のものを使用した。この結果蒸着薄膜中の不純物は、0.15%であった。本発明例2のものはターゲット材の純度が99.9%のものを使用した。この結果蒸着薄膜中の不純物は0.0

1%であった。さらに本発明例3はターゲット材の純度が99.995%をものを用いた。この結果蒸着薄膜中の不純物は更に減少し、0.001%のものが得られた。なお、蒸着薄膜中の不純物量の測定はSIMS（Secondary Ion Mass Spectrum）法によった。

【0019】なお上記以外の蒸着条件は比較例、各本発明例とも共通でのとおりである。

アーク電流 : 150 (A)

基材バイアス電圧 : -20 (V)

10 基材温度 : 400 (°C)

蒸着膜厚 : 0.2 (μm)

【0020】陰極アークプラズマ蒸着はこの条件に限定されるものではなく、条件は要求特性等に応じて変更可能である。好ましい条件としては、酸素ガスを含むチャンバー内のトータル圧力は1 × 10<sup>-2</sup>ないし1 × 10<sup>-4</sup> Torrの範囲である。また蒸着速度は緻密な薄膜を形成するためには0.01ないし0.5 μm/分程度でおこなうのが望ましい。また得られる蒸着層の膜厚は0.05ないし5 μm程度が好ましい。蒸着膜が緻密に形成20 されるためには、基材の温度を高めるといい。その範囲は、アルミニウムでは200ないし450°Cである。

【0021】こうして得られた蒸着箔の静電容量値と漏れ電流を測定した。なお本発明例では酸化ニオブ（Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）が形成され、絶縁性の誘電体層を形成しているが、比較例では金属ニオブのみが形成されているので、あらかじめ陽極酸化処理を施し表面を酸化させてから測定した。比較例の陽極酸化は、りん酸水溶液（0.1 N、60°C）中で6Vの直流を印加して10分間おこなった。

30 【0022】静電容量の測定は、テトラメチルアンモニウムをアーピチロラクトンに溶解した（25重量%溶液）電解液に電極箔を浸漬しておこなった。また安定度の試験のため、箔を高温（110°C）で500時間放置した後の静電容量値についても調べた。漏れ電流は、箔（10 cm<sup>2</sup>）に4.2Vを印加して2分後の値を調べた。これらの測定結果を表1に示す。

#### 【0023】

【表1】

例 (Nb, Oを除く 薄膜の不純 物量)	初期静電容量 ( $\mu$ F/ 10 cm <sup>2</sup> )	高温放置後の 静電容量 ( $\mu$ F/ 10 cm <sup>2</sup> )	漏れ電流 ( $\mu$ A)
比較例 ( 0.2 %)	1762	1416	1.5
本発明例1 ( 0.2 %)	1766	1421	1.3
本発明例2 ( 0.01 %)	2160	2014	1.2
本発明例3 ( 0.001 %)	2244	2156	0.9

【0024】この結果からわかるように、この発明の電極材料は、従来のものに比べて高い静電容量値を有し、しかも高温放置後においての静電容量値の変化が少ない。また漏れ電流値も極めて低い値となっており、緻密が絶縁性の高い蒸着膜が得られていることがわかる。また薄膜中の不純物残存量が少ないほど、皮膜の特性が向上することがわかる。

【0025】

\* 【発明の効果】以上述べたように、この発明によれば高い静電容量でしかも長期間変化の少ない安定した電極材料を得ることができ、この材料を用いた電解コンデンサは、小形化、大容量化を図ることができる。

【0026】しかも、薄膜を形成した電極材料は漏れ電流特性が劣る欠点があったが、この発明の電極材料は漏れ電流値が低く、優れた電気特性の電解コンデンサが得られるものである。

\*